



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C08G 18/80, 18/78, C09D 175/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23536</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)</p>		
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05634</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 47 974.2 21. December 1995 (21.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, D-67251 Freinsheim (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). MOHRHARDT, Günter [DE/DE]; Verdistrasse 19, D-67346 Speyer (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05634</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 47 974.2 21. December 1995 (21.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, D-67251 Freinsheim (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). MOHRHARDT, Günter [DE/DE]; Verdistrasse 19, D-67346 Speyer (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05634</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 195 47 974.2 21. December 1995 (21.12.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, D-67251 Freinsheim (DE). RENZ, Hans [DE/DE]; Gartenstrasse 45, D-67149 Meckenheim (DE). MOHRHARDT, Günter [DE/DE]; Verdistrasse 19, D-67346 Speyer (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			

(54) Title: **COMPOUNDS WITH ISOCYANATE GROUPS AND MASKED GROUPS REACTIVE IN RELATION TO ISOCYANATES**

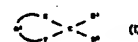
(54) Bezeichnung: **VERBINDUNGEN MIT ISOCYANATGRUPPEN UND VERKAPPTEN GEGENÜBER ISOCYANATEN REAKTIVEN GRUPPEN**

(57) Abstract

Compounds with isocyanate groups and masked groups reactive in relation to isocyanates, of the formula (I), in which R¹, R², R³, X and Y have the following meaning: R¹, R² are hydrogen, C₁- to C₁₀-alkyl, C₆- to C₁₀-aryl, C₇- to C₁₀-aralkyl or R¹ and R² form together C₃- to C₁₀-alkane diyl; X, Y are -O-, -S-, (a), in which R⁴ is hydrogen, a C₁- to C₂₀-alkyl group which is optionally interrupted by oxygen atoms in the ether function, a C₆ to C₁₀-aryl group or a C₇- to C₁₀-aralkyl group; R³ is a C₁- to C₁₀-alkane diyl group which forms a 4 to 7-membered ring along with the unit -X-CR¹R²-Y-, in which either in the unit R³ one of the hydrogen atoms or in the unit (b), the radical R⁴ is replaced by an allophanate group (R^{1a}), in which R⁵ is a divalent, aliphatic, alicyclic, araliphatic or aromatic C₂- to C₂₀-hydrocarbon unit, and R⁶ is a simple bond or a divalent, aliphatic, alicyclic, araliphatic or aromatic C₁- to C₂₀-hydrocarbon unit or a mono or poly- (C₂- to C₄-alkylene oxide) unit, and R⁷ is a carbamoyl (c) radical or a biuret group (R^{1b}), in which one of the radicals R⁸ is hydrogen and the other radical has the same meaning as R⁷, or a biuret group (R^{1c}) in which one of the radicals R⁹ has the same meaning as R⁷ and the other has the same meaning as R¹, or a thioallophanate group (R^{1d}).

(57) Zusammenfassung

Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Formel (I), in denen R¹, R², R³, X und Y die folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₇- bis C₁₀-Aralkyl, oder R¹ und R² bilden gemeinsam C₃- bis C₁₀-Alkandiyl, X, Y -O-, -S-, (a), wobei R⁴ Wasserstoff, eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C₆- bis C₁₀-Arylgruppe oder eine C₇- bis C₁₀-Aralkylgruppe bedeutet, R³ eine C₁- bis C₁₀-Alkandiylgruppe, die zusammen mit der Einheit -X-CR¹R²-Y- einen 4- bis 7-gliedrigen Ring bildet, wobei entweder bei der Einheit R³ eines der Wasserstoffatome oder bei der Einheit (b) der Rest R⁴ durch eine Allophanat-Gruppe (R^{1a}), in der R⁵ eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit und R⁶ eine Einfachbindung oder eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine Mono- oder Poly-(C₂- bis C₄-Alkylenoxid)-Einheit und R⁷ ein Carbamoylrest (c) bedeutet, oder eine Biuret-Gruppe (R^{1b}), in der einer der Reste R⁸ Wasserstoff und der andere Rest die gleiche Bedeutung wie R⁷ hat, oder eine Biuret-Gruppe (R^{1c}), in der einer der Reste R⁹ die gleiche Bedeutung wie R⁷ und der andere die gleiche Bedeutung wie R¹ hat, oder eine Thioallophanat-Gruppe (R^{1d}) ersetzt ist.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

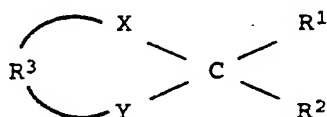
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen der allgemeinen Formel I.

10



I

15

in denen R^1 , R^2 , R^3 , X und Y die folgende Bedeutung haben:

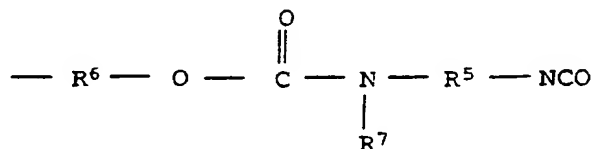
- R^1 , R^2 Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{10} -Aryl, C_7 - bis
20 C_{10} -Aralkyl, oder R^1 und R^2 bilden gemeinsam C_3 - bis
 C_{10} -Alkandiyl,
- X, Y -O-, -S-, -NR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff eine C_1 - bis
 |
25 C_{20} -Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome
 in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C_6 - bis C_{10} -Aryl-
 gruppe oder eine C_7 - bis C_{10} -Aralkylgruppe bedeutet,
- R^3 eine C_1 - bis C_{10} -Alkandiylgruppe, die zusammen mit der
30 Einheit -X-CR¹R²-Y- einen 4 bis 7gliedrigen Ring bildet,

wobei entweder bei der Einheit R^3 eines der Wasserstoffatome oder
bei der Einheit -NR⁴ der Rest R⁴ durch eine

35

Allophanat-Gruppe R^{1a}

40



in der

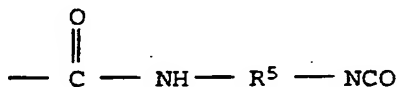
45

2

R⁵ eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit und

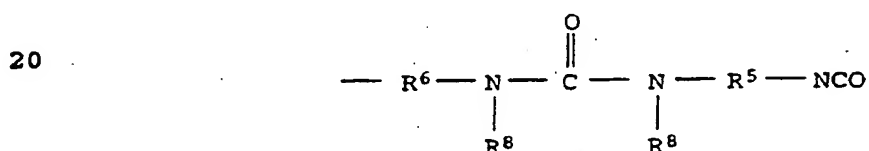
5 R⁶ eine Einfachbindung oder eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine Mono- oder Poly-(C₂- bis C₄-Alkylenoxid)-Einheit und

10 R⁷ ein Carbamoylrest



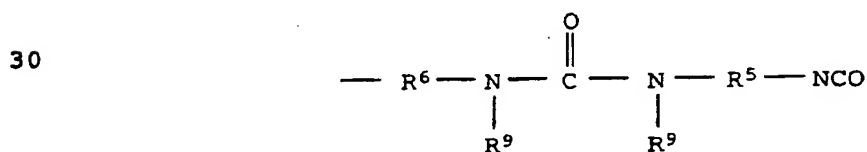
15 bedeutet

oder eine Biuret-Gruppe R^{1b}



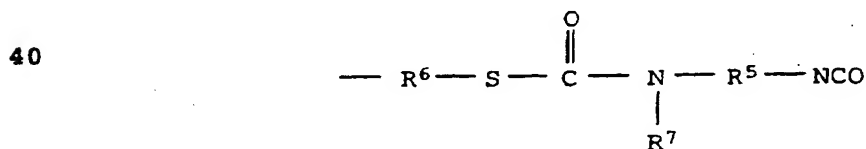
in der einer der Reste R⁸ Wasserstoff und der andere Rest die
25 gleiche Bedeutung wie R⁷ hat

oder eine Biuret-Gruppe R^{1c}



in der einer der Reste R⁹ die gleiche Bedeutung wie R⁷ und der an-
35 dere Rest die gleiche Bedeutung wie R¹ hat

oder eine Thioallophanat-Gruppe R^{1d}



ersetzt ist.

45

Weiterhin betrifft die Erfindung vernetzende Polyurethanbeschichtungsmassen, die Verbindungen der Formel I enthalten sowie Beschichtungsverfahren, bei denen diese vernetzenden Polyurethanbeschichtungsmassen Verwendung finden.

5

Vernetzende Polyurethanbeschichtungsmassen sind z.B. in Form von 2-K-Lacken allgemein bekannt (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, S. 540 bis 561). Diese Zweikomponentensysteme enthalten als Bin-
10 demittel ein Polyol und als Vernetzerkomponente eine Verbindung mit mehreren freien Isocyanatgruppen.

Weil sich nach der Vermischung der beiden Komponenten ein hochmolekulares Netzwerk ausbildet, dürfen die beiden Komponenten erst
15 unmittelbar vor der Applikation auf das zu beschichtende Werkstück vermischt werden. Hieraus ergibt sich für den Verarbeiter dieser Systeme das Erfordernis, die einzelnen Arbeitsschritte beim Beschichten zeitlich gut aufeinander abstimmen zu müssen, da er nach dem Vermischen der Komponenten eine definierte Lackmenge
20 innerhalb einer bestimmten Zeit verarbeiten muß.

Dieser Aufwand bei der Verarbeitung dieser Systeme wird vom Verarbeiter in Kauf genommen, denn die daraus hergestellten Beschichtungen sind solchen aus den allgemein bekannten einkompo-
25 nentigen nicht-vernetzenden Systemen, die prinzipiell beliebig lange lagerbar sind, deutlich überlegen.

Dies betrifft insbesondere Gebrauchseigenschaften wie

- 30 - Unempfindlichkeit gegenüber mechanischer Beanspruchung wie Zug, Dehnung, Schlägen oder Abrieb
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit (z.B. in Form von Wasserdampf) und verdünnten Chemikalien
- 35 - Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen wie Temperaturschwankungen und UV-Strahlung
- hoher Glanz der beschichteten Oberflächen.

40

Damit Lacke problemlos mit üblichen Verfahren, z.B. durch Aufsprühen auf die zu beschichtende Oberfläche, aufgetragen werden können, sollen die Lacke eine begrenzte Viskosität aufweisen. Lacke auf Basis von Zweikomponenten-Systemen enthalten deshalb
45 üblicherweise Lösungsmittel. Der Lösungsmittelgehalt dieser Lacke bereitet jedoch Probleme, da die Verarbeiter der Lacke technisch aufwendige Maßnahmen ergreifen müssen, um zu vermeiden, daß die

Lösungsmittel, die beim Auftrag und Trocknen der Lacke freigesetzt werden, nicht in die Atmosphäre gelangen. Es wurde deshalb vielfach versucht, einen Ausweg aus diesem Zielkonflikt zu finden und Zweikomponenten-Systeme bereitzustellen, die eine niedrige Viskosität, gleichzeitig einen hohen Festkörperanteil und daneben auch ein hohes Eigenschaftsprofil aufweisen, was die genannten Gebrauchseigenschaften betrifft.

In der EP-A-0585835 sind Zweikomponenten-Systeme beschrieben, wobei es sich bei der Isocyanat-Komponente um trimerisierte Diisocyanate mit Isocyanuratgruppen handelt, bei denen ein Teil der verbleibenden Isocyanatgruppen mit einem einwertigen Alkohol zu Urethangruppen umgesetzt sind.

Polyisocyanate mit Isocyanuratgruppen und Allophanatgruppen aus einem Diisocyanat und einem Polyestermonoalkohol sind in der DE-A-O 15 155 beschrieben. Diese Polyisocyanate können als Härter in Zweikomponenten-Polyurethanlacken verwendet werden.

Zur Erniedrigung der Viskosität der Zweikomponentensysteme wurden weiterhin sog. Reaktivverdünner entwickelt. Diese Verbindungen beeinflussen die Viskosität der Zweikomponenten-Systeme ähnlich wie ein Lösungsmittel. Im Unterschied zu Lösungsmitteln reagieren die Reaktivverdünner jedoch bei der Trocknung bzw. Härtung der als Lack eingesetzten Zweikomponenten-Systeme mit den anderen Bindemittelkomponenten unter Ausbildung eines hochmolekularen Netzwerkes.

Die deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P 19524046.4 beschreibt einen Reaktivverdünner, bei dem es sich um eine Verbindung mit einer Isocyanat-, einer Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffgruppe und 2 verkappten, mit Isocyanat reaktionsfähigen Gruppen handelt. Diese Verbindungen enthalten jedoch weder eine Allophanat- noch eine Biuretgruppe.

Obwohl mit den vorbekannten Zweikomponenten-Systemen bereits gewisse Fortschritte, was die Reduzierung des Lösungsmittelgehaltes betrifft, erzielt werden konnten, besteht in dieser Hinsicht nach wie vor ein Verbesserungsbedarf.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren deshalb Zweikomponenten-Systeme, welche bei hohem Feststoffgehalt eine niedrige Viskosität aufweisen, die sich zu Beschichtungen mit einem guten Eigenschaftsprofil verarbeiten lassen sowie Komponenten hierfür. Aufgabe waren weiterhin vernetzende Einkomponentensysteme, welche bei hohem Feststoffgehalt eine niedrige Viskosität aufweisen, die lagerstabil sind und sich zu Beschichtungen verarbeiten lassen,

die denen aus Zweikomponenten-Systemen zumindest gleichwertig sind, sowie Komponenten hierfür.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Verbindungen (I) mit 5 Isocyanatgruppen und verkappten, gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gefunden. Weiterhin wurden vernetzende Einkomponenten- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel gefunden, die diese Verbindungen (I) enthalten.

10 Unter den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind solche bevorzugt, bei denen R^1 , R^2 , R^3 , X und Y die folgende Bedeutung haben:

Als Reste R^1 und R^2 kommen insbesondere Wasserstoff, C_1 - bis 15 C_6 -Alkyl, besonders Methyl, Ethyl und iso-Propyl in Betracht. Unter den C_3 - bis C_{10} -Alkandiylgruppen, die R^1 und R^2 gemeinsam bilden können, sind Cyclopentyl und Cyclohexyl bevorzugt.

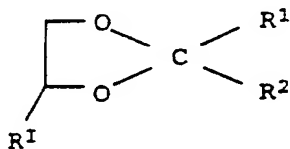
Bevorzugte Reste R^4 in der Gruppe $-NR^4$, die für X und/oder Y 20 stehen kann, sind C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen, z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl oder n-Butyl.

Als Gruppen R^3 kommen vor allem C_2 - bis C_{10} -Alkandiylgruppen in 25 Betracht, die zusammen mit der Einheit $-X-CR^1R^2-Y$ einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden.

In den Verbindungen der Formel I ist zwingend entweder ein Wasserstoffatom der Einheit R^3 oder der Rest R^4 durch eine Allo- 30 phanatgruppe R^{1a} , eine Biuret-Gruppe R^{1b} , eine Biuret-Gruppe R^{1c} oder eine Thioallophanat-Gruppe R^{1d} substituiert. Die Verbindungen der Formel I tragen also eine einzige Gruppe, ausgewählt aus der Menge der Gruppen R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} und R^{1d} . Die Gruppe, bei der es sich um eine Gruppe R^{1a} , R^{1b} , R^{1c} und R^{1d} handeln kann, wird im 35 folgenden Text als R^1 bezeichnet.

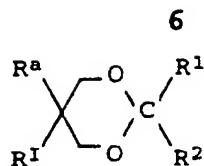
Besonders bevorzugt sind Dioxolane der Formel I.1

40



I.1

45 Dioxane der Formel I.2



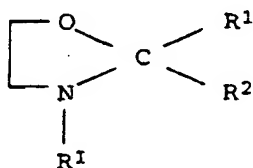
I.2

5

wobei R^a ein Wasserstoffatom oder ein C_1 - bis C_{10} -Alkylrest bedeutet,

oder Oxazolidinderivate der Formel I.3.

10



I.3

15

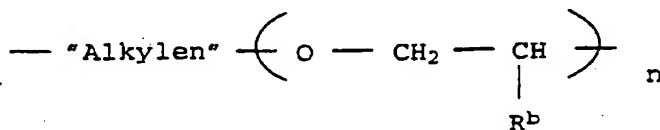
Bei den Einheiten R^5 , die Bestandteil der Reste R^I sind, handelt es sich bevorzugt um Einheiten, die sich von üblichen Diisocyanaten (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, Polyurethan, 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, Kapitel 2.2.1) durch Abstraktion der beiden Isocyanatgruppen ableiten.

Beispiele für übliche Diisocyanate sind aliphatische Diisocyanate wie Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (1,6-Diisocyanatohexan), Octamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, Tetradecamethyldiisocyanat, Derivate des Lysindiisocyanates, Tetramethylxylyldiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat oder Tetramethylhexandiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate wie 1,4-, 1,3- oder 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Di(isocyanatocyclohexyl)methan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-(isocyanatomethyl)cyclohexan (Isophorondiisocyanat) oder 2,4-, oder 2,6-Diisocyanato-1-methylcyclohexan sowie aromatische Diisocyanate wie 2,4- oder 2,6-Toluyldiisocyanat, p-Xylyldiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,3- oder 1,4-Phenylendiisocyanat, 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenylen-4,4'-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyldiphenyl, 3-Methyldiphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Diphenylether-4,4'-diisocyanat. Es können auch Gemische der genannten Diisocyanate vorliegen. Bevorzugt sind Hexamethyldiisocyanat und Isophorondiisocyanat, sowie 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat und 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.

45

Bei den Einheiten R^6 sind verzweigte und unverzweigte C_1 - bis C_4 -Alkandiylgruppen bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Methylen oder Ethylen. Weiterhin sind als Einheiten R^6 Mono- oder Poly(C_2 - bis C_4 -Alkylenoxid)-Einheiten der Formel

5



10

wobei "Alkylen" eine verzweigte oder unverzweigte C_1 - bis C_4 -Alkandiylgruppe ist, n eine Zahl von 1 bis 20 und R^b unabhängig von einander Methyl, Ethyl oder Wasserstoff bedeutet.

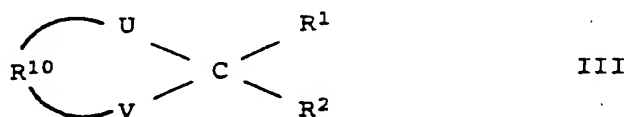
15

Dabei kommen sowohl homo- als auch copolymere Einheiten abgeleitet von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid in betracht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden als B-Komponente in Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln üblicherweise in Form von Mischungen (B) eingesetzt, die enthalten

- a) Verbindungen der allgemeinen Formel I,
- b) übliche Isocyanate mit im Mittel wenigstens 2 Isocyanat-Gruppen (Verbindungen II)
- c) Verbindungen der Formel III

30



35

in der R^1 , R^2 , R^{10} , U und V die folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 die bei Formel I angegebene Bedeutung

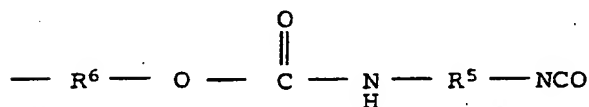
40

U, V -O-, -S-, -NR¹¹ wobei R^{11} Wasserstoff, eine C_1 - bis

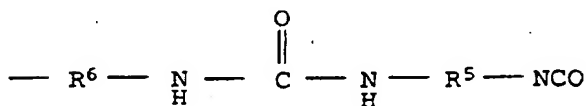
C_{10} -Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C_6 - bis C_{10} -Arylgruppe oder eine C_7 - bis C_{10} -Aralkylgruppe,

45

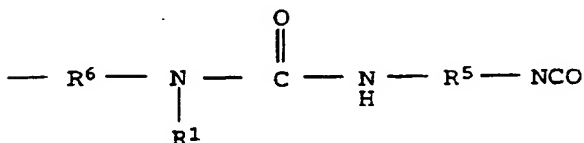
R^{10} eine C_1 - bis C_{10} -Alkandiylgruppe, die zusammen mit
 -U-CR¹R²-V- einen 4- bis 7-gliedrigen Ring bildet,
 wobei entweder bei der Einheit R^{10} eines der Wasser-
 stoffatome oder bei der Einheit -NR¹¹ der Rest R^{11}
 durch eine Urethan-Gruppe R^{IIa}



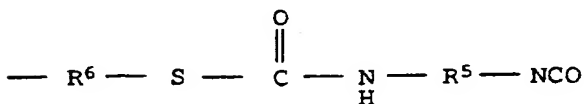
oder eine Harnstoff-Gruppe R^{IIb}



oder eine Harnstoff-Gruppe R^{IIc}



oder eine Thiourethan-Gruppe R^{IIId}



wobei R^5 und R^6 die in Formel I angegebene Bedeutung haben,

substituiert ist.

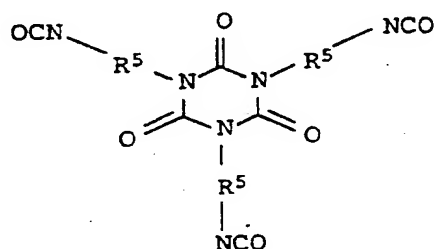
Als übliche Isocyanate mit im Mittel wenigstens 2 Isocyanat-
 gruppen (Verbindungen II) eignen sich beispielsweise Triiso-
 cyanate wie 2,4,6-Triisocyanatotoluol, Triphenylmethantriisocya-
 nat oder 2,4,4'-Triisocyanatodiphenylether oder die Gemische aus
 Di-, Tri- und höheren Polyisocyanaten, die durch Phosgenierung
 von entsprechenden Anilin/Formaldehyd-Kondensaten erhalten werden

und Methylenbrücken aufweisende Polyphenylpolyisocyanate darstellen.

Von besonderem Interesse sind als Verbindungen II übliche aliphatische höherfunktionelle Polyisocyanate der folgenden Gruppen:

- (a) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und/oder araliphatischen Diisocyanaten. Besonders bevorzugt sind hierbei die entsprechenden Isocyanato-Isocyanurate auf Basis von Hexamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Bei den vorliegenden Isocyanuraten handelt es sich insbesondere um einfache Tris-isocyanatoalkyl- bzw. Tris-isocyanatocycloalkyl-Isocyanurate, welche cyclische Trimere der Diisocyanate darstellen, oder um Gemische mit ihren höheren, mehr als einen Isocyanuratring aufweisenden Homologen. Die Isocyanato-Isocyanurate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,6 bis 4,5.

Vor allem kommen als Verbindungen II Isocyanurate der allgemeinen Formel (IIa)



IIa

oder die sich davon ableitenden oligomeren Formen in Betracht, bei denen R⁵ die gleiche Bedeutung wie bei Verbindungen der Formel I hat.

- (b) Uretdiongruppen enthaltende Diisocyanate mit aromatisch, aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, vorzugsweise von Hexamethylendiisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Bei Poly-Uretdiondiisocyanaten handelt es sich um Dimerisierungsprodukte von Diisocyanaten.
- (c) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, insbesondere Tris(6-isocyanatohexyl)biuret oder dessen Gemische mit seinen höheren Homologen. Diese Biuretgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, ins-

besondere von 18 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,8 bis 4,5 auf.

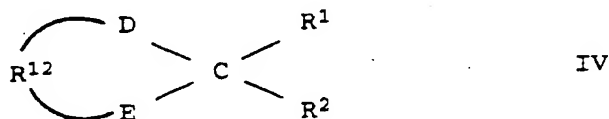
- (d) Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate mit aliphatisch oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an Hexamethylen-diisocyanat oder an Isophorondiisocyanat mit mehrwertigen Alkoholen wie Trimethylolpropan, Glycerin, 1,2-Dihydroxypropan oder deren Gemischen erhalten werden können. Diese Urethan- und/oder Allophanatgruppen aufweisenden Polyisocyanate haben im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 12 bis 25 Gew.-% und eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,5 bis 4,5.
- (e) Oxadiazinriongruppen enthaltende Polyisocyanate, vorzugsweise von Hexamethylen-diisocyanat oder Isophorondiisocyanat abgeleitet. Solche Oxadiazinriongruppen enthaltenden Polyisocyanate sind aus Diisocyanat und Kohlendioxid herstellbar.
- (f) Carbodiimid- oder Uretonimin-modifizierte Polyisocyanate.

Die Isocyanatgruppen der genannten Polyisocyanate (a) bis (f) können auch teilweise mit Monoalkoholen umgesetzt sein.

- Verbindungen der Formel III, die besonders in Betracht kommen, sind beispielsweise aus der Deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen P. 195 24 046.4 bekannt.

- Was die Einheiten R^1 , R^2 , R^5 und R^6 betrifft, so sind bei den Verbindungen der Formel III die gleichen Einheiten bevorzugt, wie bei den entsprechenden Einheiten der Formel I. Die Einheiten R^{10} , R^{11} , U und V in Formel III unterscheiden sich von den entsprechenden Einheiten R^3 , R^4 , X und Y in Formel I im allgemeinen lediglich darin, daß sie statt der Gruppe R^{1a} die Gruppe R^{IIIa} , statt der Gruppe R^{1b} die Gruppe R^{IIIb} , statt der Gruppe R^{1c} die Gruppe R^{IIIc} und statt der Gruppe R^{1d} die Gruppe R^{IIId} tragen können.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I gelingt besonders einfach durch Umsetzung von Verbindungen der Formel IV



in der R^1 , R^2 , R^{12} , D und E die folgende Bedeutung haben:

R^1 , R^2 wie in Formel I

5 D, E -O-, S, -NR¹³, wobei R¹³ Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C₆- bis C₁₀-Arylgruppe oder eine C₇- bis C₁₀-Aralkylgruppe bedeutet,

10 R^{12} eine C₁- bis C₁₀-Alkandiylgruppe, die zusammen mit D-CR¹R²-E einen 4 bis 7 gliedrigen Ring bildet,

wobei entweder bei der Einheit R¹² eines der Wasserstoffatome oder
15 bei der Einheit -NR¹³ der Rest R¹³ durch einen

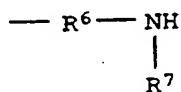
Rest R^{IVa}

20 -R⁶-OH

einen Rest R^{IVb}

-R⁶-NH₂

25 oder einen Rest R^{IVc}



30

oder einen Rest R^{IVd}

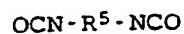
-R⁶-SH

35

substituiert ist,

mit einer Verbindung der Formel V

40



V

bei einer Temperatur von 20 bis 140°C, wobei das Molverhältnis der Verbindung der Formel IV zur Verbindung der Formel V 1:1,5 bis 1:20 beträgt.

45

Die Umsetzung wird im allgemeinen in Substanz oder in Lösung bevorzugt bei Normaldruck vorgenommen.

Durch Wahl der entsprechenden Ausgangsverbindung IV mit den
5 Substituenten der Formel R^{IVa}, R^{IVb}, R^{IVc} bzw. R^{IVd} können die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sowie Verbindungen der Formel III gezielt hergestellt werden. Die Einheiten D, E, R¹² in den Ausgangsverbindungen (Verbindungen IV) unterscheiden sich von den korrespondierenden Einheiten U, V, R¹⁰ (Verbindungen III)
10 bzw. X, Y, R³ (Verbindungen I) in den Zielverbindungen im allgemeinen lediglich dadurch, daß sie verschiedene Substituenten R^{IVa}, R^{IVb}, R^{IVc}, R^{IVd} (Verbindungen IV), R^{IIIa}, R^{IIIb}, R^{IIIc}, R^{IIId} (Verbindungen III) bzw. R^{Ia}, R^{Ib}, R^{Ic}, R^{Id} (Verbindungen I) tragen. Die Kleinbuchstaben a, b, c oder d sind in den Bezeichnungen für
15 die Ausgangs- und Zielverbindungen bzw. in den sie kennzeichnenden Resten so zugeordnet, daß sie bei den Ausgangs- und den daraus herstellbaren Zielverbindungen gleich sind (d.h. eine Verbindung mit dem Substituenten R^{IVa} führt beispielsweise zu Ia, wobei R¹, R², R⁵ und R⁷ sowohl in der Ausgangs- und in der Ziel-
20 verbindung dieselbe Bedeutung haben). Wegen ihrer einfachen Herstellbarkeit sind Mischungen von Verbindungen I, II und gegebenenfalls III, die bei der Umsetzung von den entsprechenden Ausgangsverbindungen IV und V gebildet werden, besonders bevorzugt.

25

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die Ausgangsverbindung der Formel IV in der Reaktionsmischung praktisch quantitativ abreagiert ist.

30 Sonstige Reaktionsparameter sind dem Fachmann allgemein bekannt und können beispielsweise so gewählt werden, wie sie in der EP-A-0585835, 0496208, 069866, in den US-Patenten 5 124 427, 5 258 482, 5 290 902 sowie DE-A-4015155 für die Herstellung anderer Biurete, Allophanate und Isocyanurate beschrieben sind.

35

Üblicherweise wird die Umsetzung der Verbindungen IV und V in Gegenwart eines Katalysators, bevorzugt in Mengen von 10 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf die Menge der eingesetzten Verbindungen V, durchgeführt.

40

Als Katalysatoren kommen die für die Trimerisierungsreaktion von Isocyanatgruppen allgemein bekannten Katalysatoren in Betracht, also beispielsweise die in der EP-A-0649866 beschriebenen quarternären Ammoniumhydroxide, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydro-
45 xipropyl)ammoniumhydroxid, oder die aus der EP-A-0182203 bekannten quarternären Ammoniumcarboxylate, z.B. N,N,N-Trime-
thyl-N-(2-hydroxypropyl)ammonium-2-ethylhexanoat, oder als Allo-

phanatbildungskatalysatoren bekannte Zink-organische Verbindungen, z.B. Zink-Acetylacetonat oder Zink-2-Ethylcaproat.

Der Reaktionsfortschritt wird zweckmäßigerweise per Gel-
5 permeationschromatographie (GPC) oder durch Bestimmung des NCO-Gehaltes der Reaktionsmischung verfolgt.

Die Umsetzung wird üblicherweise beendet, wenn die Ausgangs-
verbindung IV praktisch vollständig umgesetzt, das heißt per GPC
10 nicht mehr detektierbar ist.

Die Beendigung der Umsetzung erfolgt üblicherweise durch Zusatz von Desaktivatoren. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise anorganische oder organische Säuren, die entsprechenden Säure-
15 halogenide und Alkylierungsmittel. Beispielsweise genannt seien Phosphorsäure, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat sowie Di-2-ethylhexylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können in Mengen von 1 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 100 Mol-%,
20 bezogen auf die Mole an Katalysator, eingesetzt werden.

Nach Beendigung der Umsetzung trennt man zweckmäßigerweise den gegebenenfalls vorhandenen nicht-abreagierten Anteil der Verbindung der Formel V aus der Reaktionsmischung bevorzugt bis zu
25 einem Gehalt von weniger als 1,0, besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% ab. Falls die Verbindungen der Formel I von denen der Formel III abgetrennt werden sollen, so kann dies mittels Gel-permeationschromatographie erfolgen. Eine Abtrennung erübrigt sich jedoch in den meisten Fällen, da beide Verbindungen in Zwei-
30 komponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln zu ähnlichen Zwecken eingesetzt werden können. Das resultierende Produkt ist in seiner Handhabung unproblematisch und kann im allgemeinen ohne spezielle Sicherheitsvorkehrungen verarbeitet werden.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I werden gegebenenfalls in Form ihrer Mischungen mit den Verbindungen II und III als B-Komponente in Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln eingesetzt, die als A-Komponente im allgemeinen ein hydroxyfunktionelles Polymer (A) enthalten, das keine Isocyanatgruppen
40 trägt.

Bei den hydroxyfunktionellen Polymeren (A) handelt es sich z.B. um Polymere mit einem Gehalt an Hydroxylgruppen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%. Das zahlenmittlere Molekulargewicht M_n der Polymeren beträgt vorzugsweise 1000 bis 100 000, be-
45 sondern bevorzugt 2000 bis 10 000. Bei den Polymeren handelt es sich bevorzugt um solche, welche zu mehr als 50 Gew.-% aus

C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von bis zu 20 C-Atomen enthaltenden Carbonsäuren, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 4 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen, ungesättigten Nitrilen und deren Mischungen bestehen. Besonders bevorzugt sind die Polymeren, die zu mehr als 60 Gew.-% aus C₁-C₁₀-Alkyl(meth)acrylaten, Styrol oder deren Mischungen bestehen.

Darüber hinaus enthalten die Polymeren (A) hydroxyfunktionelle Monomere entsprechend dem obigen Hydroxylgruppengehalt und gegebenenfalls weitere Monomere, z.B. ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, Säureanhydride oder Säureamide.

Weitere Polymere (A) sind z.B. Polyesterole, wie sie durch Kondensation von Polycarbonsäuren, insbesondere Dicarbonsäuren mit Polyolen, insbesondere Diolen erhältlich sind.

Weiterhin sind als Polymere (A) auch Polyetherole geeignet, die durch Addition von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an H-aktive Komponenten hergestellt werden. Ebenso sind Polykondensate aus Butandiol geeignet.

Bei den Polymeren (A) kann es sich natürlich auch um Verbindungen mit primären oder sekundären Aminogruppen handeln.

Genannt seien z.B. sogenannte Jeffamine, d.h. mit Aminogruppen terminierte Polyetherole oder Oxazolidine.

Neben den vorstehend aufgeführten A- und B-Komponenten können in den Beschichtungsmitteln weiterhin sonstige Polyisocyanate und Verbindungen mit gegenüber Polyisocyanaten reaktionsfähigen Gruppen enthalten sein, wie sie üblicherweise in Zweikomponenten-Beschichtungsmassen vorhanden sind. Beispielsweise kommen hierfür insbesondere die Isocyanate in Betracht, die zur Herstellung der Verbindungen der Formel I eingesetzt werden.

B-Komponenten für Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten im allgemeinen

40

- 0,2 bis 99,9 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form der Verbindung der Formel I

45

- 0,1 bis 99,8 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel II und

- 0 bis 58,2 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel III.

Bevorzugte Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen enthalten als A-Komponente

ein Polymer (A) mit mindestens 2 gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, bevorzugt alkoholischen Hydroxylgruppen,

- 10 wobei das molare Verhältnis der Summe gebildet aus den Einheiten X, Y, U, V in den Verbindungen der Formel I und III sowie den gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen des Polymeren (A) zu der Summe der Isocyanatgruppen in den Verbindungen der Formel I, II und III 0,6:1 bis 1,4:1, bevorzugt 0,7:1 bis 1,3:1 beträgt.

15

- Komponenten B, die sich für den Einsatz in Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmitteln eignen, erhält man direkt, wenn man die Verbindungen IV mit den Verbindungen V im Molverhältnis 1:50, bis 1:1,5 umsetzt, bis die gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen R^{IV} praktisch vollständig abreagiert sind, und anschließend den nicht-umgesetzten Anteil der Verbindungen V aus dem Reaktionsgemisch entfernt.
- 20

Mischungen, die als Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen eingesetzt werden können, enthalten üblicherweise

25

- 0,2 bis 100, bevorzugt 0,2 bis 80 mol-% Isocyanatgruppen in Form der Verbindung der Formel I
- 30 - 0 bis 58,2, bevorzugt 10 bis 49,9 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel II und
- 0 bis 58,2, bevorzugt 10 bis 49,9 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel III.

35

Mit Vorteil werden solche Beschichtungsmassen eingesetzt, die

- pro Mol einer Verbindung der Formel I
 - 40 - 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 5 mol einer Verbindung der Formel II und
 - pro Mol NCO-Gruppen in der Verbindung der Formel II 0,6 bis 1,4, bevorzugt 0,9 bis 1,1 mol einer Verbindung der Formel III
- 45

enthalten.

Bevorzugt sind solche Mischungen, deren realer Gehalt an Isocyanat-Gruppen (NCO-Gruppen) 1 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 5.25 Gew.-% beträgt (dabei wurde mit einem Molekulargewicht der NCO-Gruppen von 42 gerechnet) und einem fiktiven NCO-Gehalt von -6 bis +6, besonders bevorzugt -3 bis +3 Gew.-%.

Den realen NCO-Gehalt in Prozent erhält man durch Messung der 10 molaren Menge der NCO-Gruppen pro Gewichtseinheit, der z.B. durch allgemein bekannte Titrationsmethoden ermittelt werden kann, und Multiplikation dieses Wertes mit 100 und 42 (Molekulargewicht von -NCO). Eine übliche Titrationsmethode ist in der DIN 53185 beschrieben.

15

Der fiktive NCO-Gehalt ergibt sich rechnerisch, indem man von der gemessenen molaren Menge der NCO-Gruppen pro Gewichtseinheit die molare Menge an NCO-Gruppen pro Gewichtseinheit abzieht, die der molaren Menge an Einheiten X, Y, U und V pro Gewichtseinheit entspricht und diesen Wert mit 4200 multipliziert. 20

Der fiktive NCO-Gehalt in Prozent ist also der NCO-Gehalt, der sich ergäbe, wenn die geschützten gegenüber NCO-reaktiven Gruppen (Einheiten X, Y, U und V) quantitativ mit den NCO-Gruppen reagieren hätten und ist bei den Verbindungen I gleich 0. 25

Derartige Einkomponenten-Systeme sind praktisch unbegrenzt lagerbar und vernetzen erst bei Zutritt von Wasser, beispielsweise in Form von Luftfeuchtigkeit, da durch das Wasser die geschützten 30 Einheiten X, Y, U und V entschützt, d.h. in gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen überführt werden. Durch die Wahl des definitionsgemäßen stöchiometrischen Verhältnisses der Einheiten X, Y, U und V zu Isocyanatgruppen wird gewährleistet, daß die Verbindungen ein hochmolekulares Netzwerk ausbilden, was Voraussetzung für das hohe anwendungstechnische Niveau der Beschichtungen ist. 35

Die Polyisocyanate II können auch ganz oder teilweise durch andere mit der oder den Reaktivkomponenten reaktionsfähigen 40 Verbindungen ersetzt werden. In Betracht kommen z.B. Polyepoxide, Verbindungen mit Säureanhydridgruppen oder N-Methylolgruppen bzw. veretherte N-Methylolgruppen enthaltende Verbindungen, z.B. Harnstoff- oder Melaminharze, welche mit den deblockierten Gruppen X, Y, U und V der Verbindung I und III reagieren können.

45

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmassen können weiterhin noch organische Lösemittel, z.B. Xylol, Butylacetat, Methylisobutylketon, Methoxypropylacetat, N-Methylpyrrolidon enthalten. Mit Lösemittel wird die zur Verarbeitung, d.h. zum Auftragen auf Substrate gewünschte niedrige Viskosität der Beschichtungsmasse eingestellt. Durch die Verbindungen I wird dazu deutlich weniger Lösemittel benötigt, d.h. die gewünschte niedrigere Viskosität wird bei höheren Festgehalten erreicht.

- 10 Die Beschichtungsmassen können natürlich weitere, in der Beschichtungstechnologie übliche Zusatzstoffe, z.B. Pigmente, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel etc. enthalten.

Sie können weiterhin Katalysatoren für die Urethanbildung, z.B. 15 Dibutylzinndilaurat, enthalten.

Die Herstellung der Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel kann in bekannter Weise erfolgen. Gewöhnlich werden die A- und die B-Komponente vor dem Auftrag der Beschichtungsmittel auf ein Substrat gemischt. Mit Lösungsmittel kann die gewünschte Viskosität eingestellt werden.

Die Herstellung der Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel kann zu einem beliebigen Zeitpunkt vor deren Applikation erfolgen, da die Vernetzung nicht spontan erfolgen kann, denn die gegenüber den Isocyanatgruppen reaktiven Amin-, Thiol- bzw. Hydroxylgruppen liegen in geschützter Form, d.h. als Gruppen X, Y und gegebenenfalls U und V vor.

- 30 Die Vernetzung erfolgt nach der Applikation, wenn die Beschichtungsmittel mit Wasser oder Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommen.

Unter Einfluß von Wasser werden die blockierten mit Isocyanat reaktiven Gruppen der Verbindung I und III freigesetzt. Danach 35 verläuft die Reaktion der deblockierten Gruppen der Formel I und III mit den Polyisocyanaten bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur in bekannter Weise.

Die Ein- und Zweikomponenten-Beschichtungsmittel können in 40 üblicher Weise durch Spritzen, Gießen, Walzen, Streichen, Rakeln etc. auf Substrate aufgebracht werden.

Die Beschichtungsmittel eignen sich insbesondere für Werkstücke mit Oberflächen aus Metall, Kunststoff, Holz, Holzwerkstoffen etc. 45

Die erhaltenen Beschichtungen haben sehr gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Härte, Flexibilität und Chemikalienbeständigkeit.

- 5 Vor allem weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I den Vorteil auf, daß sich mit ihnen hochwertige Ein- und Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel herstellen lassen, die eine besonders niedrige Viskosität aufweisen.
- 10 Die Mischungen aus Verbindungen I und die Mischungen aus den Verbindungen I, II und III eignen sich auch als Reaktivverdünner in Zweikomponenten-Polyurethan-Systemen, da sie an der Vernetzungsreaktion teilzunehmen vermögen, aber die stöchiometrischen Verhältnisse der NCO-Gruppen zu den mit NCO-Gruppen reaktions-
- 15 fähigen Gruppen praktisch kaum verändern.

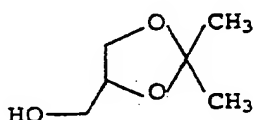
Beispiele

Ausgangsverbindungen der Formel IV

20

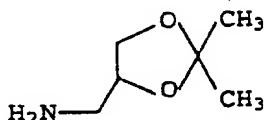
- IV.1 2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (Isopropylidenglycerin)

25



30

- IV.2 4-Aminomethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan



35

bekannt aus F.S. Gibson, M.S. Park und H. Rapoport,
J. Org. Chem. 1994, 59, 7503-7507

40

- IV.3 Reaktionsprodukt aus 3 Mol Ethylenoxid und Verbindung IV.1

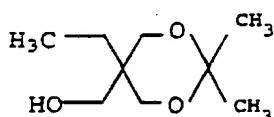
45

Zur Herstellung von IV.3 wurden in einem 5l-Reaktor, geeignet zur Herstellung von Polyetherolen, 1060 g (8 mol) Isopropylidenglycerin (IV.1) vorgelegt, 4 g Kalium-tert.-butylat zugefügt und auf 110°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 24 mol Ethylenoxid zugegeben. Die Reaktion wurde weitergeführt bis zur Druckkonstanz.

Anschließend wurde für 30 min. Vakuum angelegt. Nach der Entmonomerisierung wurde mit Stickstoff belüftet, auf 50°C abgekühlt und das Produkt abgelassen. Die Aufarbeitung zur Entfernung des Alkali erfolgte durch Zugabe von 3 Gew.% eines Mg-Silikats (Ambusol, Kationenaustauscher) und Erhitzen für 2h auf 100°C. Das Silikat wurde abfiltriert und das Endprodukt mit 0.15 Gew.% 2,6-Di-tert.butyl-p-kresol (Kerobit TBK) stabilisiert.

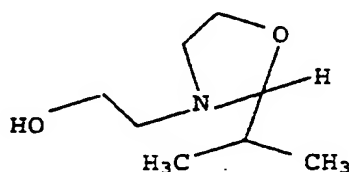
OH-Zahl = 216

IV.4 2,2-Dimethyl-5-ethyl-5-hydroxy-methyl-1,3-dioxan (Isopropyliden-TMP)



Zur Herstellung von IV.4 wurden 250 g Trimethylolpropan zusammen mit 750 ml Petrolether (Siedebereich 30-75°C), 750 ml Aceton und 0.15 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 24 h am Rückfluß erhitzt. Danach wurde über einen Wasserabscheider das entstandene Reaktionswasser entfernt. Die Lösung wurde abgekühlt, 0.5 g Natriummethanolat zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausb. 78 % d. Theor., Siedep. 71-72°C (0.5 mbar)

IV.5 N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-oxazolidin



Bekannt aus DE-A-2 245 636

A. B-Komponenten für Zweikomponenten Beschichtungsmittel enthaltend Verbindungen I

2000 g Hexamethylendiisocyanat (HDI) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und die entsprechende Menge der Verbindung IV.1 bis IV.5 laut Tabelle 1 zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 0.4 g des Katalysators DABCO TMR 1 (Handelsname der

Fa. Air Products, N-(2-Hydroxypropyl)-trimethylammonium-2-ethylhexanoat) zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 39 - 41 Gew.% durch Zugabe von 0.4 g Di-2-ethylhexylphosphat. Bei Einsatz des Produktes IV.2 wurde ohne Katalyse auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomerem HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2.5 mbar destilliert. Der HDI-Restmonomergehalt des Endproduktes lag danach unter 0.3 Gew.%.

10

Vergleichsprodukte, Stand der Technik

Produkt 1: BASONAT® HI 100, realer NCO-Gehalt = 22.0 %, Visk. 25°C = 3900 mPas (Polyisocyanat, BASF AG)

15

Produkt 2: BASONAT®P LR 8901, realer NCO-Gehalt = 20.0 %, Visk. 25°C = 790 mPas (niederviskoses Polyisocyanat, BASF AG)

20 Erfindungsgemäße Produkte

Tabelle 1: B-Komponenten

25	Produkt	Ausgangs- verbindung IV	Mol- verhältnis*	NCO-Gehalt** (Gew.-%)	Visk. 25°C (mPas)
	3	IV.1	2,5	21,1	1590
	4	IV.1	5,0	20,1	810
30	5	IV.1	10,0	18,4	680
	6	IV.2	10,0	18,5	1310
	7	IV.3	10,0	15,9	460
	8	IV.4	2,5	20,9	2150
	9	IV.4	5,0	19,6	2040
35	10	IV.4	10,0	17,7	2260
	11	IV.5	2,5	20,5	1540
	12	IV.5	5,0	19,1	1040
40	13	IV.5	10,0	17,0	1410

* Anteil der Ausgangsverbindung der Formel IV bezogen auf das HDI [mol-%]

45 ** realer NCO-Gehalt

Herstellung und Prüfung von Zweikomponenten-Klarlacken aus den erfindungsmäßen Polyisocyanaten

- Die erfindungsgemäßen Produkte aus Tabelle 1 wurden mit einem 5 hydroxifunktionellen Vinylpolymerisat (LUMITOL® H 136, Festgehalt = 70 %, OHZ = 136, BASF AG) entsprechend den stöchiometrischen NCO/OH-Verhältnissen gemischt und zur Beschleunigung der Aushärtung mit 0,1 % (bezogen auf den Festkörperanteil) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL, Merck) katalysiert. Die Einstellung auf eine 10 Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. Die Lackfestgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt, die VOC-Werte aus Masse/Volumen-Verhältnissen berechnet.
- 15 Mit einem Filmziehrahmen wurden Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 200 µm auf Glasplatten aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden 7 Tage unter Normklima gehärtet. Die erhaltenen Lackeigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Als Vergleich wurden Klarlacke mit BASONAT® HI 100 und BASONAT® P LR 8901 20 (BASF AG) geprüft.

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Prüfung von Klarlacken auf Basis der erfindungsgemäßen Polyisocyanate im Vergleich zu Vernetzern nach dem Stand der Technik

Klarlack aus Produkt	(Vergl. 1)	(Vergl. 2)	4	5	7	9	10	13
Festgehalt [%]	45,6	50,9	53,6	58,7	61,0	53,1	64,5	52,7
VOC [g/l]	533	479	456	417	393	462	359	465

Die mit den erfindungsgemäßen Polyisocyanatvernetzern hergestellten Lacke zeigen neben hervorragender Härte (Kratzfestigkeit) und Flexibilität einen gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Lackfestgehalt, bzw. niedrigeren Lösemittelanteil (VOC = volatile organic compounds).

B. Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel und Reaktivverdünner enthaltend Verbindungen I

10

Herstellung der Produkte 14 bis 17

6 mol Hexamethylen-diisocyanat (HDI) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1,2 mol der Verbindung IV.1 bis IV.5 laut
15 Tabelle 3 zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 150 Gew.-ppm des Katalysators DABCO TMR 1 (Handelsname der Fa. Air Products, N-(2-Hydroxypropyl)-trimethyl-ammonium-2-ethylhexanoat) zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 30 - 32 Gew.-%
20 durch Zugabe von 160 Gew.-ppm Di-2-ethylhexylphosphat bezogen auf HDI. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zur Entfernung von monomerem HDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2.5 mbar destilliert. Der HDI-Restmonomergehalt des Endproduktes lag danach unter 0.3 Gew.-%.

25

Herstellung der Produkte 18 bis 20

6 mol IPDI wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1.2 mol der Komponente IV zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 70°C,
30 gab 1200 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators DABCO TMR 1 zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 25.5 - 26.5 Gew.-% durch Zugabe von 1300 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-ethylhexylphosphat. Das Reaktionsgemisch wurde an-
35 schließend zur Entfernung vom monomeren IPDI im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2.5 mbar destilliert.

Herstellung der Produkte 21 und 22

40 6 mol des Diisocyanates wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und 1.2 mol Isopropylidenglycerin (IV.1) zugesetzt. Man erwärmte die Mischung auf 80°C, gab 250 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) des Katalysators DABCO TMR 1 zu, ließ bei dieser Temperatur reagieren und stoppte die Reaktion bei einem NCO-Gehalt der Mischung von 24 Gew.-% bei BEPDI bzw. 26 Gew.-% bei IPCI
45 durch Zugabe von 260 Gew.-ppm (bezogen auf Diisocyanat) Di-2-ethylhexylphosphat. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend

zur Entfernung vom monomeren Diisocyanat im Dünnschichtverdampfer bei 165°C Öltemperatur und 2.5 mbar destilliert.

Tabelle 3

5

Produkt Nr.	Iso- cyanat	Ausgangs- verbindung IV	NCO fiktiv [Gew.-%]	NCO real [Gew.-%]	Visk. [mPas]
10 14	HDI	IV.1	-1,7	16,2	490 (25°C)
15	HDI	IV.3	-0,3	13,8	510 (25°C)
16	HDI	IV.4	-1,3	15,2	2310 (25°C)
15 17	HDI	IV.5	-1,6	15,4	1220 (25°C)
18	IPDI	IV.1	-1,2	13,4	1470* (50°C)
20 19	IPDI	IV.4	+0,1	13,7	2950* (50°C)
20 20	IPDI	IV.5	-1,8	12,1	3040* (50°C)
21	IPCI	IV.1	0,0	15,4	26240 (25°C)
25 22	BEPDI	IV.1	-1,8	12,0	19300 (25°C)

* = 90%ig in Butylacetat

30

HDI = Hexamethylen-diisocyanat

IPDI = Isophorondiisocyanat

IPCI = 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat

BEPDI = 2-Butyl-2-ethylpentamethylen-diisocyanat

35

Herstellung und Prüfung von Einkomponenten-Beschichtungsmitteln

Die erfindungsgemäßen Produkte aus Tabelle 3 wurden (bei negativen fiktiven NCO-Gehalten entsprechend der Stöchiometrie mit Basonat® HI 100 gemischt und) zur Beschleunigung der Aushärtung mit 0,1 % Dibutylzinndilaurat (DBTL, Merck) versetzt. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslaufdüse) erfolgte mit Butylacetat. Die Lackfestgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt, die VOC-Werte aus Masse/Volumen-Verhältnissen berechnet.

45

Die Lackfestgehalte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Als Vergleich wurde ein Klarlack auf Basis Lumitol® H 136 (Hydroxiacrylatharz, 70%ig in Butylacetat, OHZ = 135, BASF AG), mit BASONAT® HI 100 (Polyisocyanat, 100%ig, realer NCO-Gehalt = 22%, 5 BASF AG) vernetzt, geprüft.

Tabelle 4

10	Klarlack aus Isocyanat-Nr.	Ver- gleich	14	15	16	17	18	20	21	22
	Festgehalt [%]	45,6	81,2	80,0	77,4	77,0	69,9	69,3	76,6	75,3
15	VOC [g/l]	533	201	213	238	240	308	309	249	251

Die mit den erfindungsgemäßen Isocyanatvernetzern hergestellten Lacke zeigen neben hervorragender Härte (Kratzfestigkeit) einen gegenüber dem Stand der Technik deutlich verbesserten Lackfestgehalt, bzw. niedrigeren Lösemittelanteil (VOC = volatile organic compounds).

Herstellung und Prüfung von Mischungen als Reaktivverdünner

25 Isocyanat Nr. 14 wurde mit dem Lack des Vergleichsbeispiels aus Tabelle 4 in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Mischung zur Beschleunigung der Aushärtung mit 0,1 % Dibutylzinn-
 30 dilaurat (DBTL, Merck) katalysiert. Die Einstellung auf eine Applikationsviskosität von 20 s (DIN 53 211 Becher 4 mm Auslauf-
 35 düse) erfolgte mit Butylacetat. Die Lackfestgehalte wurden nach DIN V 53 216 1. Teil bestimmt, die VOC-Werte aus Masse/Volumen-Verhältnissen berechnet. Mit einem Filmziehrahmen wurden Beschichtungen mit einer Naßfilmdicke von 150 µm auf Glasplatten aufgetragen. Die so erhaltenen Klarlacke wurden 7 Tage unter
 Normklima gehärtet. Die resultierenden Lackeigenschaften sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

5

	Mischungsverhältnis*	0	50	70	85	100
	Isocyanat-Nr. 14 Standardlack	100	50	30	15	0
10	Mischungsverhältnis**	0	56,4	75,1	88,0	100
	Polyisocyanat-Nr. 1 Standardlack	100	43,6	24,9	12,0	0
15	Erichsentiefung [mm]	8,9	9,9	10	10	10
	Haftung/Gitterschnitt	0,5	0	0	0	0
	Kratzfestigkeit	0	0	0	0	0
	Festgehalt [%]	45,6	62,4	69,5	75,5	81,2
	VOC [g/l]	533	382	316	259	201

20

* angegeben ist das Gewichtsverhältnis

** angegeben ist das Gewichtsverhältnis, bezogen auf den jeweiligen Festkörperanteil der Komponenten

25

30

35

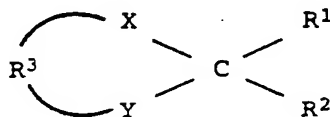
40

45

Patentansprüche

1. Verbindungen mit Isocyanatgruppen und verkappten gegenüber
5 Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen der Formel I

10



I

in denen R¹, R², R³, X und Y die folgende Bedeutung haben:

15

R¹, R² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₀-Aryl, C₇- bis C₁₀-Aralkyl, oder R¹ und R² bilden gemeinsam C₃- bis C₁₀-Alkandiyl,

20

X, Y -O-, -S-, -NR⁴, wobei R⁴ Wasserstoff, eine C₁- bis C₂₀-Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C₆- bis C₁₀-Arylgruppe oder eine C₇- bis C₁₀-Aralkylgruppe bedeutet,

25

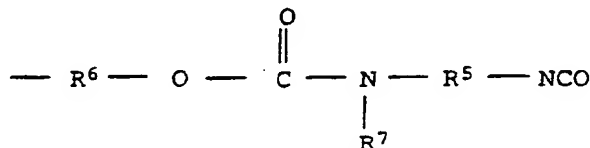
R³ eine C₁- bis C₁₀-Alkandiylgruppe, die zusammen mit der Einheit -X-CR¹R²-Y- einen 4 bis 7gliedrigen Ring bildet,

30

wobei entweder bei der Einheit R³ eines der Wasserstoffatome oder bei der Einheit -NR⁴ der Rest R⁴ durch eine

Allophanat-Gruppe R^{1a}

35



40

in der

45

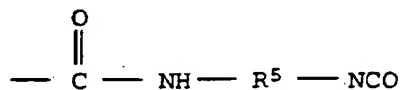
R⁵ eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₂- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit und

R⁶ eine Einfachbindung oder eine divalente aliphatische, alicyclische, araliphatische oder aromatische C₁- bis C₂₀-Kohlenwasserstoffeinheit oder eine Mono- oder Poly-(C₂- bis C₄-Alkylenoxid)-Einheit und

5

R⁷ ein Carbamoylrest

10

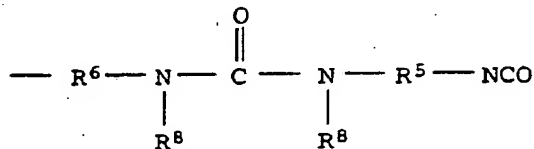


bedeutet

15

oder eine Biuret-Gruppe R^{Ib}

20

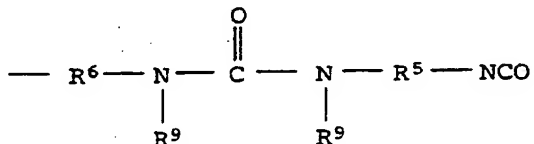


in der einer der Reste R⁸ Wasserstoff und der andere Rest die gleiche Bedeutung wie R⁷ hat

25

oder eine Biuret-Gruppe R^{Ic}

30

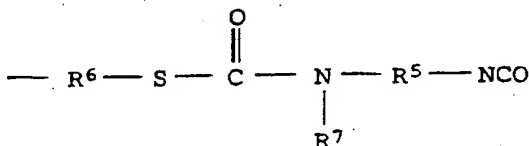


in der einer der Reste R⁹ die gleiche Bedeutung wie R⁷ und der andere die gleiche Bedeutung wie R¹ hat

35

oder eine Thioallophanat-Gruppe R^{Id}

40



ersetzt ist.

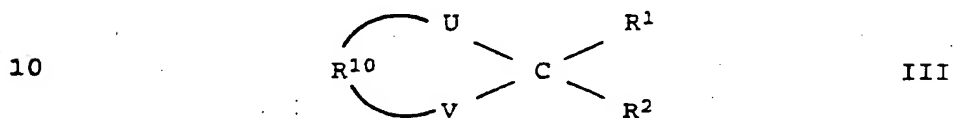
2. Mischungen, enthaltend

45

a) 0,2 bis 100 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form der Verbindung der allgemeinen Formel I,

b) 0 bis 99,8 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form eines üblichen Isocyanates mit im Mittel wenigstens 2 Isocyanat-Gruppen (Verbindung II)

5 c) 0 bis 58,2 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel III



in der R¹, R², R¹⁰, U und V die folgende Bedeutung haben:

15 R¹, R² die bei Formel I angegebene Bedeutung

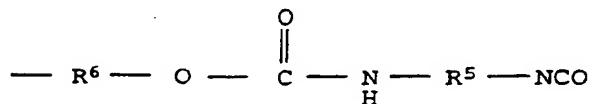
U, V -O-, -S-, -NR¹¹ wobei R¹¹ Wasserstoff, eine C₁- bis

20 C₁₀-Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C₆- bis C₁₀-Arylgruppe oder eine C₇- bis C₁₀-Aralkylgruppe,

25 R¹⁰ eine C₁- bis C₁₀-Alkandiylgruppe, die zusammen mit -U-CR¹R²-V- einen 4- bis 7-gliedrigen Ring bildet, wobei entweder bei der Einheit R¹⁰ eines der Wasserstoffatome oder bei der Einheit -NR¹¹ der Rest R¹¹

durch eine Urethan-Gruppe R^{IIa}

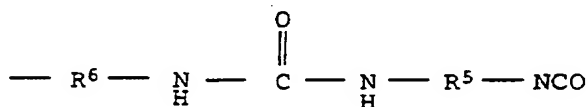
30



35

oder eine Harnstoff-Gruppe R^{IIb}

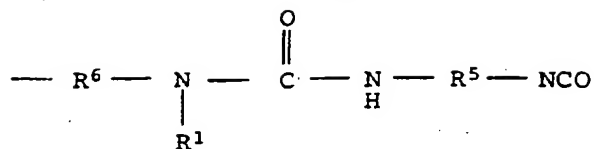
40



oder eine Harnstoff-Gruppe R^{IIc}

45

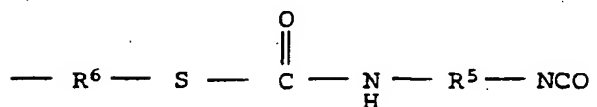
30



5

oder eine Thiourethan-Gruppe R^{IIId}

10



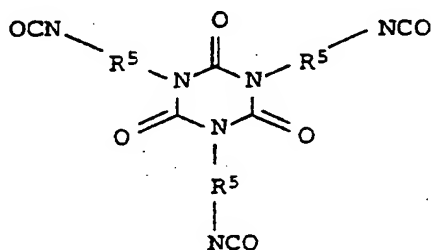
15

wobei R^I, R⁵ und R⁶ die in Formel I angegebene Bedeutung haben,

substituiert ist.

3. Mischungen nach Anspruch 2, wobei es sich bei den Verbindungen II um solche der allgemeinen Formel (IIa)

20



25

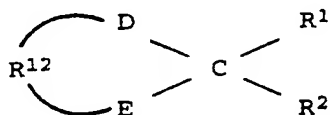
IIa

30

oder der sich daraus ableitenden oligomeren Formen handelt.

4. Verfahren zur Herstellung der Mischungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel IV,

35



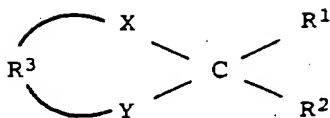
40

IV

in der R¹, R², R¹², D und E die folgende Bedeutung haben:R¹, R² wie in Formel I

45

31



I

5

D, E -O-, -S-, -NR¹³, wobei R¹³ Wasserstoff, eine C₁- bis C₁₀-Alkylgruppe, die gegebenenfalls durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, eine C₆- bis C₁₀-Arylgruppe oder eine C₇- bis C₁₀-Aralkylgruppe bedeutet,

10

R¹² eine C₁- bis C₁₃-Alkandiylgruppe, die zusammen mit -D-CR¹R²-E einen 4- bis 7-gliedrigen Ring bildet,

15

wobei entweder bei der Einheit R¹² eines der Wasserstoffatome oder bei der Einheit -NR¹³ der Rest R¹³ durch einen

20

Rest R^{IVa},

-R⁶-OH

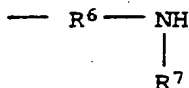
25

einen Rest R^{IVb},

-R⁶-NH₂

oder einen Rest R^{IVc}

30



35

oder einen Rest R^{IVd}

-R⁶-SH

40

substituiert ist mit einer Verbindung der Formel V

OCN-R⁵-NCO

45

bei einer Temperatur von 20 bis 140°C umgesetzt, wobei das Molverhältnis der Verbindung der Formel IV zur Verbindung der Formel V 1 : 1,5 bis 1 : 20 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Beendigung der Umsetzung die nicht-abreagierten Anteile der Verbindung der Formel V bis auf einen Gehalt von weniger als 1 Gew.-% abtrennt.
- 5
6. B-Komponente für Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen, enthaltend
- 10
- 0,2 bis 99,9 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form der Verbindung der Formel I
 - 0,1 bis 99,8 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel II und
 - 15 - 0 bis 58,2 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel III.
7. Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen, enthaltend
- 20
- eine B-Komponente nach Anspruch 6 und
 - eine A-Komponente mit mindestens 2 gegenüber NCO reaktiven Gruppen
- 25 mit der Maßgabe, daß das molare Verhältnis der Summe gebildet aus den Einheiten X, Y, U, V in den Verbindungen der Formel I und III sowie den mit NCO reaktiven Gruppen der A-Komponente zu der Summe der Isocyanatgruppen in den Verbindungen der Formel I, II und III 0,6:1 bis 1,4:1 beträgt.
- 30
8. Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungsmassen, enthaltend
- 35
- 0,2 bis 100 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form der Verbindung der Formel I
 - 0 bis 58,2 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel II und
 - 40 - 0 bis 58,2 mol-% Isocyanat-Gruppen in Form einer Verbindung der Formel III.
9. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand mit einer Zweikomponenten-Polyurethanbeschichtungsmasse nach Anspruch 6 oder 7 beschichtet.
- 45

10. Beschichtungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Gegenstand mit einer Einkomponenten-Polyurethanbeschichtungs-
masse nach Anspruch 8 beschichtet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Appl. No.

PCT/EP 96/05634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G18/80 C08G18/78 C09D175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 682 012 A (BAYER) 15 November 1995 see page 2, line 57 - page 3, line 12 see page 4, line 22 - page 4, line 43; example 1	1-10
A	US 4 002 601 A (HAJEK MANFRED ET AL) 11 January 1977 see column 6, line 6 - column 6, line 21; example 7	1-5
A	EP 0 585 835 A (BASF) 9 March 1994 cited in the application	1-10
E	DE 195 24 046 A (BASF) 2 January 1997 cited in the application	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 1997

Date of mailing of the international search report

29.04.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int: onal Application No

PCT/EP 96/05634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 682012 A	15-11-95	DE 4416321 A	16-11-95
		CA 2148783 A	10-11-95
		JP 7304724 A	21-11-95

US 4002601 A	11-01-77	DE 2446438 A	08-04-76
		AT 338283 B	10-08-77
		BE 833821 A	25-03-76
		CH 619216 A	15-09-80
		FR 2286134 A	23-04-76
		GB 1463944 A	09-02-77
		JP 1173771 C	28-10-83
		JP 51059856 A	25-05-76
		JP 58005913 B	02-02-83
		NL 7511314 A,C	30-03-76
		SE 7510767 A	29-03-76

EP 585835 A	09-03-94	DE 4229183 A	03-03-94
		CA 2105325 A	03-03-94
		JP 6157709 A	07-06-94
		US 5369207 A	29-11-94
		ZA 9306431 A	01-03-95

DE 19524046 A	02-01-97	CA 2180286 A	02-01-97
		EP 0752433 A	08-01-97
		JP 9012971 A	14-01-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC1/EP 96/05634

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08G18/80 C08G18/78 C09D175/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikations symbole) IPK 6 C08G C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 682 012 A (BAYER) 15. November 1995 siehe Seite 2, Zeile 57 - Seite 3, Zeile 12 siehe Seite 4, Zeile 22 - Seite 4, Zeile 43; Beispiel 1 ---	1-10
A	US 4 002 601 A (HAJEK MANFRED ET AL) 11. Januar 1977 siehe Spalte 6, Zeile 6 - Spalte 6, Zeile 21; Beispiel 7 ---	1-5
A	EP 0 585 835 A (BASF) 9. März 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	1-10
E	DE 195 24 046 A (BASF) 2. Januar 1997 in der Anmeldung erwähnt -----	1-10
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <div style="text-align: center;">4. April 1997</div>		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <div style="text-align: center;">29. 04. 97</div>
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <div style="text-align: center;">Bourgonje, A</div>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05634

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 682012 A	15-11-95	DE 4416321 A	16-11-95
		CA 2148783 A	10-11-95
		JP 7304724 A	21-11-95

US 4002601 A	11-01-77	DE 2446438 A	08-04-76
		AT 338283 B	10-08-77
		BE 833821 A	25-03-76
		CH 619216 A	15-09-80
		FR 2286134 A	23-04-76
		GB 1463944 A	09-02-77
		JP 1173771 C	28-10-83
		JP 51059856 A	25-05-76
		JP 58005913 B	02-02-83
		NL 7511314 A,C	30-03-76
		SE 7510767 A	29-03-76

EP 585835 A	09-03-94	DE 4229183 A	03-03-94
		CA 2105325 A	03-03-94
		JP 6157709 A	07-06-94
		US 5369207 A	29-11-94
		ZA 9306431 A	01-03-95

DE 19524046 A	02-01-97	CA 2180286 A	02-01-97
		EP 0752433 A	08-01-97
		JP 9012971 A	14-01-97
